

corr. US 4,287,039

10

⑤ Int. Cl. ³ - Int. Cl. ²

Int. Cl. ²:

C 08 J 3/06

⑱ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 J 3/28

C 08 L 67/06

C 08 L 71/02

C 08 L 63/10

C 08 L 75/06

C 08 L 33/06

DEUTSCHES PATENTAMT



DE 28 53 921 A 1

BEST AVAILABLE COPY

⑪

Offenlegungsschrift 28 53 921

⑫

Aktenzeichen:

P 28 53 921.1

⑬

Anmeldetag:

14. 12. 78

⑭

Offenlegungstag:

3. 7. 80

⑳

Unionspriorität:

⑫ ⑬ ⑭

⑤④

Bezeichnung:

Strahlungshärtbare wäßrige Bindemitteldispersionen

⑦①

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

⑦②

Erfinder:

Büthe, Ingolf, Dipl.-Chem. Dr., 6800 Mannheim;
Loch, Werner, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

BEST AVAILABLE COPY

DE 28 53 921 A 1

Patentansprüche

1. Strahlungshärtbare wäßrige Bindemitteldispersion,
dadurch gekennzeichnet, daß sie im wesentlichen be-
steht aus
- (A) 20 bis 80 Gewichtsprozent Wasser,
- (B) 80 bis 20 Gewichtsprozent mindestens eines in
(A) dispergierten Präpolymeren mit einem Gehalt
von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Präpolymer an
polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, einem
mittleren Molekulargewicht von mindestens 350
sowie einer Viskosität bei 23°C von mindestens
600 cP,
- mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (A) und (B)
genannten Prozentzahlen gleich 100 ist, sowie zu-
sätzlich
- (C) 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), min-
destens eines Dispergierhilfsmittels und
- (D) 0 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), min-
destens eines Photoinitiators.
2. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Komponente (B) ein polymeri-
sierbare C=C-Doppelbindungen enthaltender Polyester
mit einer Säurezahl von höchstens 10 ist.
3. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, dadurch ge-
kennzeichnet, daß die Komponente (B) ein polymeri-
sierbare C=C-Doppelbindungen enthaltender Polyäther
ist.

478/78 Ls/ro 12.12.1978

4. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein hydroxylgruppenhaltiges Umsetzungsprodukt aus einem mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α, β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure ist.
5. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltendes Polyurethan(meth)acrylat ist.
6. Bindemitteldispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (B) ein polymerisierbare Doppelbindungen enthaltendes Polymeres ist, das durch Einführung von α, β -äthylenisch ungesättigten Acylresten in Acrylatcopolymere erhalten wird.
7. Bindemitteldispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente (C) ein Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von weniger als 35 Molprozent und/oder ein Vinylpyrrolidon-Vinylester-Copolymeres mit einem Vinylestergehalt von weniger als 35 Gewichtsprozent ist.
8. Verfahren zur Herstellung strahlungshärtbarer wäßriger Bindemitteldispersionen nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß eine Lösung der Komponente (B) in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit einer wäßrigen Lösung der Komponente (C) gemischt und das inerte organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch destillativ entfernt wird, wobei gegebenen-

- 5 falls Komponente (D) und andere Hilfs- und Zusatz-
stoffe der Lösung der Komponente (B), deren Mischung
mit der wäßrigen Lösung der Komponente (C) oder nach
der destillativen Entfernung des inerten organischen
Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches zugefügt
werden.
- 10 9. Verwendung der strahlungshärtbaren wäßrigen Binde-
mitteldispersionen nach einem der vorhergehenden An-
sprüche für mittels UV-Strahlung oder beschleunig-
ter Elektronen härtbare Überzugsmittel zur Beschich-
tung von metallischen und nichtmetallischen Substra-
ten, wobei die Überzugsmittel gegebenenfalls zusätz-
lich Synergisten für die Komponente (D), Pigmente,
15 Füllstoffe, lösliche Farbstoffe, weitere von Kompo-
nente (B) verschiedene Bindemittel und andere in der
Lacktechnologie übliche Hilfsmittel enthalten.
- 20 10. Verwendung der strahlungshärtbaren wäßrigen Binde-
mitteldispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis
8 zur Verstärkung von Faservliesen, wobei die Här-
tung des Bindemittels durch UV-Strahlung oder be-
schleunigte Elektronen erfolgt und die wäßrigen
Bindemitteldispersionen gegebenenfalls zusätzlich
25 Synergisten für die Komponenten (D) sowie gegeben-
falls weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten.

30

35

BASF Aktiengesellschaft

- 4 -

O. Z. 0050/033568

Strahlungshärtbare wäßrige Bindemitteldispersionen

Die vorliegende Erfindung betrifft strahlungshärtbare
wäßrige Bindemitteldispersionen, ihre Herstellung sowie
5 ihre Verwendung für Überzugsmittel und zur Verstärkung
von Faservliesen.

Wäßrige Systeme als umweltfreundliche Beschichtungsmittel
sind hinreichend bekannt. Wegen der immer schärferen Emis-
10 sionsüberwachung sowie der ständig steigenden Lösungsmit-
telpreise gewinnt ihr Einsatz zunehmend an Interesse.
Konventionelle Wasserlacke haben jedoch den Nachteil, daß
bereits bei Schichtdicken ab 30 µm Oberflächenstörungen
durch Kochblasen auftreten. Eine weitere Erhöhung der
15 Schichtdicke um nur einige Mikrometer läßt sich nur durch
komplizierte Aufheizprogramme oder durch Zusatz beträcht-
licher Mengen an Cosolventien (20 Gewichtsprozent und mehr)
erzielen. Ersteres ist sehr zeitraubend und kostenintensiv,
letzteres bedeutet eine erneute Umweltbelastung.

20

In der NL-PS 7 507 052 werden anionische wäßrige Emul-
sionen beschrieben, die aus strahlungshärtbaren Lack-
bindemitteln durch Neutralisation von Carboxylgruppen
mit Alkalilaugen, Ammoniak oder Aminen hergestellt sind.
25 Alkaliionen bleiben jedoch im fertigen Lackfilm zurück und
erniedrigen die Wasserfestigkeit; Ammoniak oder Amine
können sich beim Vorheizen teilweise verflüchtigen und eine

erneute Umweltbelastung verursachen; im Lackfilm verbleibendes Amin setzt die Wasserfestigkeit herab und gibt zur Vergilbung Anlaß. Hinzukommt, daß beträchtliche Wechselwirkungen der Polysalzmolekeln untereinander vorliegen (Verdickerwirkung). Das bedingt eine Viskositätserrhöhung bzw. bei gegebener Viskosität eine Erniedrigung des Feststoffgehaltes. Letzteren Mangel beobachtet man in noch viel stärkerem Maße bei kationischen wäßrigen Dispersionen, wie sie in der DE-OS 26 50 782 und DE-OS 27 24 087 beschrieben sind.

Aus den Patentschriften NE-PS 67 149 79, BE-PS 709 564 und BE-PS 709 565 sind strahlungshärtbare wäßrige Emulsionspolymerisate bekannt. Emulsionspolymerisate sind jedoch auf Additionspolymere, beispielsweise Polyacrylate beschränkt, wobei sogar aus Gründen der Wasserlöslichkeit von vornherein auf bestimmte Monomere verzichtet werden muß; Emulsionspolymerisate weisen bekanntermaßen sehr hohe Molekulargewichte auf, was sich nachteilig auf Verlauf sowie erreichbare Schichtdicke auswirkt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, wäßrige, von flüchtigen Bestandteilen freie Bindemittel aufzuzeigen, die sich vorteilhaft herstellen und verarbeiten lassen, sich auf verschiedenen Substraten zu kocherfreien, hochglänzenden, wasserfesten, störungsfreien Überzügen sehr hoher Dicke aushärten lassen.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, wäßrige Beschichtungsmittel mit hohem Festkörpergehalt aufzuzeigen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind strahlungshärtbare wäßrige Bindemitteldispersionen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie im wesentlichen bestehen aus

- (A) 20 bis 80 Gewichtsprozent Wasser,
- (B) 80 bis 20 Gewichtsprozent mindestens eines in (A) dispergierten Präpolymeren mit einem Gehalt von 0,01 bis 1,0 Mol pro 100 g Präpolymer an polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen, einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 350 sowie einer Viskosität bei 23°C von mindestens 600 cP,
- mit der Maßgabe, daß die Summe der unter (A) und (B) genannten Prozentzahlen gleich 100 ist, sowie zusätzlich
- (C) 0,1 bis 30 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), mindestens eines Dispergierhilfsmittels und
- (D) 0 bis 20 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), mindestens eines Photoinitiators.
- Bevorzugt als Komponente (B) sind polymerisierbare C=C-Doppelbindungen enthaltende Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10, polymerisierbare C=C-Doppelbindungen enthaltende Polyäther, hydroxylgruppenhaltige Umsetzungsprodukte aus einem mindestens zwei Epoxy-gruppen pro Molekül enthaltenden Polyepoxid mit mindestens einer α,β -äthylenisch ungesättigten Carbonsäure, Polyurethan(meth-)acrylate sowie α,β -äthylenisch ungesättigte Acylreste enthaltende Acrylcopolymere.
- Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung dieser strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen wobei, eine Lösung der Komponente (B) in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch mit einer wäßrigen Lösung der Komponente (C) gemischt und das inerte organische Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch destillativ entfernt wird. Die

- Komponente (D) und andere Hilfs- und Zusatzstoffe können hierbei der Lösung der Komponente (B), deren Mischung mit der wäßrigen Lösung der Komponente (C) oder nach der destillativen Entfernung des inerten organischen Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches zugefügt werden. Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist außerdem die Verwendung der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen für mittels UV-Strahlung oder beschleunigter Elektronen härtbare Überzugsmittel zur Beschichtung von metallischen und nichtmetallischen Substraten, wobei die Überzugsmittel gegebenenfalls zusätzlich Synergisten für die Komponente (D), Pigmente, Füllstoffe, lösliche Farbstoffe, weitere von Komponente (B) verschiedene Bindemittel und andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsmittel enthalten, sowie ihre Verwendung zur Verstärkung von Faservliesen, wobei die Härtung des Bindemittels ebenfalls durch UV-Strahlung oder beschleunigte Elektronen erfolgt.
- Die gestellte Aufgabe wird durch die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren nichtionischen wäßrigen Bindemitteldispersionen in sehr vorteilhafter Weise gelöst.
- Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen sind praktisch frei von umweltschädigenden flüchtigen Bestandteilen, wie Monomeren oder Cosolventien. Es können damit Beschichtungen auf verschiedenen Substraten hergestellt werden, die sich mittels UV-Strahlung oder Elektronenstrahlen zu kocherfreien hochglänzenden, wasserfesten, störungsfreien Überzügen mit Schichtdicken bis über 100 µm aushärten lassen. Die Vernetzung erfolgt nach vollständiger Verdampfung des Wassers bzw. bei Spritzapplikation zusätzlich nach vollständigem Entweichen der eingeschlossenen Luft.

Zu den einzelnen Komponenten der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen ist folgendes zu sagen:

- 5 (A) Die Komponente (A) ist Wasser, das in einer Konzentration von 20 bis 80, vorzugsweise 30 bis 60 Gewichtsprozent, vorliegt.
- 10 (B) Die Komponente (B) ist ein in Wasser dispergiertes, in besonderen Fällen gelöstes, filmbildendes Präpolymeres bzw. Präpolymerengemisch mit einem Gehalt von 0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,04 bis 0,6 Mol pro 100 g Substanz an polymerisierbaren Doppelbindungen, einem mittleren Molekulargewicht von mindestens 15 350, vorzugsweise mindestens 600, sowie einer Viskosität (nach DIN-Entwurf 53 788) bei 23°C von mindestens 600, vorzugsweise 1000 cP. Dieses Präpolymere kann z.B. sein:
- 20 1) Ein Polyester mit einer Säurezahl von höchstens 10 aus aliphatischen und/oder aromatischen Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Cyclohexandicarbonsäure, 25 Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure bzw. deren Derivate, und mehrwertigen Alkoholen, wie Äthylenglykol, Polyäthylenglykole, Propylenglykol, Polypropylenglykole, Butandiol, Hexandiol, 30 Neopentylglykol, Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester, Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit und/oder Trishydroxyäthylisocyanurat, sowie α,β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, 35 Crotonsäure, Zimtsäure und/oder Dicarbonsäurehalbester von Monoalkanolen, wie Malein-, Fumar-

- und Itakonsäurehalbester mit C_1 - bis C_4 -Monoalko-
holen, wobei Acrylsäure und Methacrylsäure be-
vorzugt sind,
welcher nach den üblichen Verfahren in einem
Schritt oder auch stufenweise hergestellt werden
kann,
2. ein aliphatischer oder araliphatischer Polyäther,
welcher durch Umsetzung von zwei- und/oder mehr-
wertigen Alkoholen, die auch unter 1) genannt
sind, mit verschiedenen Mengen an Äthylen-
und/oder Propylenoxid erhalten wird und dessen
freie Hydroxylgruppen ganz oder teilweise mit
äthylenisch ungesättigten Alkoholen, beispiels-
weise Allylalkohol, Methallylalkohol, Crotyl-
alkohol, Zimtalkohol, veräthert und/oder mit
 α, β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren,
wie unter 1) genannt, verestert sind,
3. eine ungesättigte hydroxylgruppenhaltige Verbin-
dung durch Umsetzung eines Polyepoxids mit durch-
schnittlich mindestens 2 Epoxidgruppen pro Mole-
kül, beispielsweise Polyglycidyläther mehrwertiger
Alkohole, wie sie auch unter 1) genannt
sind, Polyglycidyläther mehrwertiger Phenole,
wie Bisphenol A, Glycidylester mehrwertiger Car-
bonsäuren, wie sie auch unter 1) genannt sind,
andere Glycidylverbindungen, beispielsweise
Triglycidylisocyanurat, und/oder epoxidierte
natürliche oder synthetische Öle, mit α, β -äthy-
lenisch ungesättigten Carbonsäuren, wie sie
auch unter 1) genannt sind, hergestellt werden
kann,

4. ein gegebenenfalls Harnstoffgruppen enthaltendes Polyurethan, das aus aliphatischen und/oder aromatischen Polyisocyanaten, beispielsweise Tetramethylenendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Toluylenendiisocyanat, Naphthylendiisocyanat, 4,4'-Diphenylätherdiisocyanat, gegebenenfalls daraus hervorgehende Di- oder Trimere sowie deren Umsetzungsprodukte mit untergeordneten Mengen wasserstoffaktiver Verbindungen, wie z.B. mehrwertigen Alkoholen, die auch unter 1) genannt sind, polyfunktionellen Aminen und/oder Aminoalkoholen, durch Umsetzung mit hydroxylgruppenhaltigen (Meth-)acrylsäureestern, wie Hydroxyäthyl(meth-)acrylat, Hydroxypropyl(meth-)acrylat und/oder Butandiolmono(meth-)acrylat, hergestellt werden kann,
5. ein Polymeres, das durch Einführung von α,β -äthylenisch ungesättigten Acylresten, die sich beispielsweise von den unter 1) genannten α,β -äthylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren ableiten, in durch gewöhnliche Lösungspolymerisation hergestellte Acrylatcopolymere, Styrol/Acrylat-Copolymere oder dergleichen, mit einem Gehalt von mindestens 0,02 Mol Hydroxyl-, Carboxyl- und/oder Epoxygruppen pro 100 g Substanz, erhalten werden kann.
- Desgleichen eignen sich auch Gemische der unter 1) bis 5) genannten Präpolymeren. Komponente (B) ist in den erfindungsgemäßen wäßrigen Bindemitteldispersionen in Mengen von 80 bis 20, vorzugsweise 70 bis 40 Gewichtsprozent, enthalten.

- (C) Die Komponente (C) ist ein übliches Dispergierhilfsmittel, das in den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmitteldispersionen in Mengen von 0,1 bis 30, vorzugsweise 3 bis 12 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), enthalten ist. Dabei handelt es sich vorzugsweise um wasserlösliche hochmolekulare organische Verbindungen mit polaren Gruppen, wie z.B. Polyvinylpyrrolidon, Copolymerisate aus Vinylpropionat bzw. -acetat und Vinylpyrrolidon, teilverseifte Copolymerisate aus Acrylester und Acrylnitril, Polyvinylalkohole mit unterschiedlichem Restacetatgehalt, Celluloseäther, Gelatine oder Mischungen dieser Stoffe. Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Polyvinylalkohol mit einem Restacetatgehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Molprozent und/oder ein Vinylpyrrolidon-/Vinylpropionat-Copolymeres mit einem Vinylestergehalt von unter 35, insbesondere 5 bis 30 Gewichtsprozent.
- Außerdem können nichtionische, in besonderen Fällen auch ionische Emulgatoren verwendet werden. Bevorzugte Emulgatoren sind längerkettige Alkohole oder Phenole unterschiedlichen Äth- und/oder Propoxylierungsgrades (Addukte von 4-50 Mol Äthylenoxid und/oder Propylenoxid). Besonders vorteilhaft sind Kombinationen der oben genannten Schutzkolloide mit derartigen Emulgatoren, da mit ihnen feinteiligere Dispersionen erhalten werden.
- (D) Bei der Komponente (D) handelt es sich um die bei strahlungshärtbaren Lacken üblichen Photoinitiatoren, wie z.B. Benzophenon, Benzildimethylketal, Benzoinäther, andere aromatische Ketone, Anthrachinon, Thioxanthon bzw. deren Derivate, die in den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Über-

zugsmitteldispersionen in Mengen von 0 bis 20, vorzugsweise 0 bis 10 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), enthalten sind.

- 5 Wenn die erfindungsgemäßen Bindemittel mittels UV-Strahlen gehärtet werden, können auch die bei strahlungshärtbaren Lacke üblichen Synergisten für die Komponente (D), mitverwendet werden. Diese Synergisten können in den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen in Mengen bis 10 Gewichtsprozent, vorzugsweise bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf (B), enthalten sein. Bevorzugte Synergisten sind z.B. Methyldiäthanolamin und Triäthanolamin.
- 10
- 15 Gegebenenfalls können den erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen auch in der Lacktechnologie übliche Pigmente und/oder Füllstoffe in Mengen bis 100 Gewichtsprozent, bezogen auf die Summe der Komponenten (B) und (C) zugefügt werden, wobei Rutil, Ruß, Talkum, Zinkoxid, Calciumcarbonat, verschiedene Eisenoxide oder organische Pigmente bevorzugt sind. Außerdem können auch andere in der Lacktechnologie übliche Hilfsstoffe, wie Verlaufmittel, Netzmittel, Entschäumer, lösliche Farbstoffe, Neutralisationsmittel, zusätzliche unter (B) nicht genannte Bindemittel, z.B. Aminoplastharze in untergeordneten Mengen, bezogen auf (B) in den erfindungsgemäßen härtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen mitverwendet werden.
- 20
- 25

- Zur Herstellung der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmitteldispersionen wird die Komponente (B) in einem inerten organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst. Es kann auch die direkt von der Synthese her anfallende Lösung verwendet werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise
- 30
- 35 Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methyläthylketon, Propanole, Butanole, Äthylacetat, Butylacetat, Methylen-

Chlorid, Xylol oder Toluol; bevorzugt sind Methyläthylketon, Tetrahydrofuran, Isopropanol und Isobutanol.

5 Diese Lösung wird anschließend, gegebenenfalls nach Zugabe der Komponente (D) und eines Synergisten für die Komponente (D), mit einer wäßrigen Lösung des Dispergierhilfsmittels (C) versetzt. Aus der resultierenden Mischung wird das organische Lösungsmittel unter starkem Rühren unter Normaldruck oder im Vakuum, im allgemeinen
10 als azeotropes Gemisch mit Wasser, destillativ entfernt. Die entstehenden wäßrigen Dispersionen weisen Feststoffgehalte von 20 bis 80 Gewichtsprozent auf. Der Restlösungsmittelgehalt liegt unter 0,1 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der wäßrigen Bindemitteldispersion.

15 In besonderen Fällen können die 100 %igen Präpolymeren, die eventuell bereits die Komponente (D) und Synergist enthalten, durch kräftiges Rühren auch direkt in Wasser, welches das Dispergierhilfsmittel (C) enthält, eingearbeitet werden.
20

Die gegebenenfalls mitzuverwendende Komponente (D) sowie die Hilfsstoffe können selbstverständlich auch unter Anwendung von in der Lacktechnologie üblichen Methoden
25 nachträglich in die fertigen Dispersionen eingearbeitet werden.

Die fertigen Lacke können zur Erzielung optimaler Verarbeitungviskosität mit Wasser, das eventuell weiteres
30 Dispergierhilfsmittel (C) enthält, verdünnt werden.

Die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmitteldispersionen zeichnen sich durch hohe Lagerstabilität aus. Sie sind praktisch frei von umweltschädigenden flüchtigen Bestandteilen und lassen sich mit
35

gutem Erfolg als Beschichtungsmittel für nichtmetallische und metallische Substrate, z.B. für Leder, Kunststoffe, Papier, Holz, Glas, Keramik sowie metallische Untergründe einsetzen, wobei nichtmetallische Untergründe bevorzugt sind. Mit den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen können in nur einem Arbeitsgang kochblasenfreie, hochglänzende, wasserfeste Beschichtungen von über 100 µm Dicke erhalten werden.

Die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen lassen sich vorteilhaft auch zur Verstärkung von Faservliesen einsetzen.

Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmittel erfolgt nach üblichen Methoden, wie durch Streichen, Rakeln, Spritzen, Walzen, Gießen oder Drucken. Zur Härtung werden die Überzüge im allgemeinen bis zu 30 min bei Temperaturen bis 100°C vorgeheizt und anschließend kurzzeitig einer UV- oder energiereichen Elektronenstrahlung ausgesetzt. Hierzu werden die üblicherweise für die Härtung von Überzügen eingesetzten UV- bzw. Elektronenstrahlungsquellen verwendet. Um die Vorheizzeiten möglichst gering zu halten, sind aus Viskositätsgründen relativ niedermolekulare Präpolymere bevorzugt.

Bei porösen Substraten, wie beispielsweise Leder, Papier, Holz, sind nur sehr kurze Vorheizzeiten erforderlich, da die Hauptmenge des Wassers vom Untergrund aufgenommen wird; bisweilen kann auf ein Vorheizen ganz verzichtet werden.

Gegenüber konventionellen strahlungshärtbaren Beschichtungsmitteln weisen die erfindungsgemäßen Überzugsmittel u.a. auch den Vorteil auf, daß keine reaktiven Verdünner (Monomere) benötigt werden.

Die resultierenden hochglänzenden, dicken Überzüge sind frei von Oberflächenstörungen, beständig gegen Wasser sowie organische Lösungsmittel und weisen eine beachtliche Flexibilität, Kratz- und Knitterfestigkeit auf. Wie bei der Applikation als Klarlack deutlich wird, sind die erhaltenen Beschichtungen absolut trübungsfrei.

Als weitere Vorteile der erfindungsgemäßen Strahlungshärtbaren wäßrigen Bindemitteldispersionen sind ihre geringe Toxizität, ihre Umweltfreundlichkeit sowie ihre hohe Wirtschaftlichkeit zu erwähnen. Letzteres gilt insbesondere im Vergleich zu konventionellen Wasserlacken, die selbst zur Erzielung kocherfreier Schichtdicken von nur 60 µm komplizierte, zeitraubende Aufheizprogramme, hohe Einbrenntemperaturen (teilweise bis 200°C) sowie lange Härtingszeiten (mitunter über 30 min) erfordern. Nichtmetallische organische Substrate, wie Leder, Papier oder Holz, scheiden für konventionelle Wasserlacke aus diesem Grunde ohnehin aus. Diese Untergründe erweisen sich für die erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmittel als besonders vorteilhaft. Mit den erfindungsgemäßen Dispersionen können jedoch auch metallische Untergründe mit gutem Erfolg lackiert werden. Hier kommt in erster Linie ein Einsatz für coil-coating wegen der Ebenheit der Substrate, der kurzen Vorheizzeiten, insbesondere im Falle dünner Schichten, sowie der geringen Härtingszeit in Frage. Im Gegensatz zu konventionellen strahlungshärtbaren Lacken, die aufgrund ihres Monomergehaltes toxikologisch bedenklich sein können, ist mit den erfindungsgemäßen strahlungshärtbaren wäßrigen Überzugsmitteln sogar ein Einsatz für die Beschichtung von Lebensmittelbehältern denkbar.

Folgende Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher charakterisieren, ohne diese einzuschränken. Die angegebenen Teile und Prozente beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf das Gewicht.

Präpolymer 1

320 Teile eines Polyesters (aus Adipinsäure und Neopentylglykol, OH-Zahl: 210), 200 Teile Isophorondiisocyanat und
5 0,4 Teile Dibutylzinndilaurat werden auf 70°C erwärmt. Nach
2,5 Stunden werden 69,5 Teile 2-Hydroxyäthylacrylat zugegeben und die Mischung solange bei 70°C gerührt, bis alle Isocyanatgruppen umgesetzt sind. Das Reaktionsprodukt erstarrt beim Abkühlen auf Raumtemperatur.

10

Präpolymer 2

345 Teile eines Polyesters (aus Adipinsäure, Phthalsäure, Trimethylolpropan und Äthylenglykol; OH-Zahl: 325),
15 250 Teile Cyclohexan, 1,5 Teile konz. Schwefelsäure,
1,0 Teile Hydrochinon und 163 Teile Acrylsäure werden auf Siedetemperatur erhitzt. Das Reaktionswasser wird azeotrop entfernt. Nach ca. 8 Stunden werden das Cyclohexan und die überschüssige Acrylsäure durch Vakuumdestillation
20 abgezogen. Es resultiert ein viskoses Harz mit einer Säurezahl von 7, es wird ohne weitere Aufarbeitung weiterverwendet.

Beispiel 1

25

a) Herstellung der Dispersion:

Zu 400 Teilen einer 75 %igen Lösung des Präpolymeren 1 in Methyläthylketon werden 3 Teile Benzildimethylketal und 6 Teile Benzophenon gegeben und unter
30 Rühren gelöst. Anschließend werden bei 23°C innerhalb von 1 Stunde 150 Teile einer 10 %igen Lösung eines Copolymerisates aus 66 Teilen N-Vinylpyrrolidon und 34 Teilen Vinylpropionat unter Rühren zugetropft und
35 die Mischung 1 Stunde nachgerührt. Bei einem Druck von 90-100 mbar und einer Innentemperatur von 40-45°C

wird unter stufenweiser Zugabe von 200 Teilen Wasser das Methyläthylketon im azeotropen Gemisch mit Wasser destillativ entfernt. Anschließend wird die so erhaltene Dispersion durch Zugabe von Wasser auf eine Auslaufzeit von 140 s im Fordbecher (DIN 4) eingestellt.

Feststoffgehalt 63 %.

b) Herstellung eines Überzuges:

20 Teile der Dispersion werden mit 0,4 Teilen Methyl-diäthanolamin vermischt und in einer Schichtdicke von 100 µm auf eine Glasplatte aufgezogen. Die Probe wird 10 Minuten bei 70°C vorgeheizt und dann mit einer Geschwindigkeit von 5 m/min an einer Quecksilber-Hochdrucklampe (80 W/cm) in einem Abstand von 10 cm vorbeigeführt. Es resultiert ein trockener, hochglänzender und flexibler Lackfilm.

c) Faservliesverfestigung:

Ein Mischfaservlies (Wolle, Polyamidfaser, Baumwolle) wird im Tauchverfahren mit der unter a) beschriebenen auf 50 % Feststoffgehalt verdünnten Dispersion imprägniert und der Überschuss zwischen zwei Walzen abgequetscht. Nach dem Ablüften des Wassers wird mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe (80 W/cm) gehärtet. Man erhält ein Vlies mit guten mechanischen Eigenschaften.

Beispiel 2

a) Herstellung der Dispersion:

Zu einer Mischung aus 126 Teilen Präpolymer 2 und 42 Teilen Isopropanol werden 84 Teile einer 15 %igen

5 Lösung des Dispergierhilfsmittels gemäß Beispiel 1 zu-
getropft und die resultierende Dispersion durch zwei-
stündiges Rühren homogenisiert. Bei stufenweiser Zu-
gabe von 190 Teilen Wasser wird das Lösungsmittel zu-
sammen mit Wasser (analog Beispiel 1) destillativ
entfernt und die Dispersion anschließend durch Zugabe
von Wasser auf eine Auslaufzeit von 130 s (Fordbecher
DIN 4) eingestellt.

10 Feststoffgehalt: 44 %.

b) Herstellung eines Überzuges:

15 Die Dispersion wird in einer Schichtdicke von 200,um
auf Papier aufgezogen und die Probe 5 Minuten bei 70°C
gehalten. Anschließend wird mit beschleunigten Elektro-
nenstrahlen gehärtet (Strahlungsdosis: 3,04 Mrad).
Es resultiert ein klebfreier, hochglänzender und ela-
stischer Film.

20 c) Faservliesverfestigung:

Ein Mischfaservlies wird, wie unter 1 c) beschrieben,
mit der unter 2 a) beschriebenen Dispersion imprägniert
25 und nach Ablüften des Wasser wie unter 2 b) gehärtet.

Beispiel 3

a) Herstellung der Dispersion

30 210 Teile eines Umsetzungsproduktes aus 1 Mol Bis-
phenol A-diglycidyläther und 2 Mol Acrylsäure (mittl.
Molgewicht: 484; Viskosität nach DIN-Entwurf 53 788:
480 Pa.s bei 23°C) werden nacheinander mit 70 Teilen
35 Methyläthylketon, 140 Teilen einer 15 %igen wäßrigen

5 Lösung des Dispergierhilfsmittels nach Beispiel 1 und
105 Teilen einer 10 %igen wäßrigen Lösung eines
Adduktes von 25 Mol Äthylenoxid an 1 Mol p-Isooctyl-
phenol vermischt. Nach zweistündigem Rühren bei 23°C
wird, wie unter Beispiel 1 beschrieben, unter stufen-
weiser Zugabe von 140 Teilen Wasser das organische Lö-
sungsmittel zusammen mit Wasser entfernt und an-
schließend die resultierende Dispersion mit Wasser
auf eine Auslaufzeit im Fordbecher (DIN 4) von 170 s
eingestellt.

Feststoffgehalt: 57 %

15 b) Herstellung eines Überzuges

Die Dispersion wird in einer Schichtdicke von 200 µm
auf eine Glasplatte aufgezogen und die Probe 10 min
bei 80°C gehalten. Bei der anschließenden Härtung mit
beschleunigten Elektronen (Dosis: 3,55 Mrad) wird
20 ein klarer, hochglänzender, harter und kratzfester
Film erhalten.

Beispiel 4

25 a) Herstellung eines pigmentierten Lackes

30 Aus 20 Teilen Präpolymer 2, 2,0 Teilen 2-Methylthioxan-
thon, 40 Teilen Rutil, 6,67 Teilen einer 30 %igen
wäßrigen Lösung des Dispergierhilfsmittels gemäß Bei-
spiel 1, 146,25 Teilen einer nach Beispiel 2 herge-
stellten Dispersion vom Feststoffgehalt 55 % wird durch
zweistündiges Schütteln mit Porzellankugeln eine
Pigmentpaste hergestellt.

35 Festgehalt: 65 %.

b) Herstellung eines Überzuges

Die Pigmentpaste wird in einer Schichtdicke von 80,um auf Leder aufgezogen, 10 Minuten bei 70°C gehalten und anschließend mit einer Geschwindigkeit von 6 m/min an einer UV-Lampe (s. Beispiel 1) vorbeigeführt. Es resultiert ein hochglänzender, klebfreier und elastischer weißer Überzug.

10 Beispiel 5

a) Herstellung eines pigmentierten Lackes

Zu 259 Teilen einer Pigmentpaste aus 180 Teilen Präpolymer 2, 60 Teilen Isobutanol und 54 Teilen Kupferphthalocyanin werden innerhalb 45 Minuten 105,7 Teile einer 15 %igen wäßrigen Lösung des Dispergierhilfsmittels nach Beispiel 1 getropft; die resultierende Mischung wird 2,5 Stunden gerührt. Unter stufenweiser Zugabe von 200 Teilen Wasser wird das Lösungsmittel zusammen mit Wasser destillativ entfernt und anschließend die resultierende pigmentierte wäßrige Dispersion mit Wasser auf eine Auslaufzeit im Fordbecher (DIN 4) von 184 s verdünnt.

25 Festgehalt: 60 %.

b) Herstellung eines Überzuges

30 Die Dispersion wird in einer Schichtdicke von 150,um auf eine Glasplatte aufgezogen, 10 min bei 70° gehalten und anschließend mit Elektronenstrahlen gehärtet (Dosis: 5,33 Mrad).

35 Es resultiert ein hochglänzender, harter blauer Lackfilm.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.